

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-27001

(P2003-27001A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y 4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 3 8
83/08		83/08	5 F 0 5 8
C 0 9 D 183/02		C 0 9 D 183/02	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-215010(P2001-215010)

(22) 出願日 平成13年7月16日 (2001.7.16)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 篠田 智隆

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内

(72) 発明者 杉浦 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内

(72) 発明者 吉岡 睦彦

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ  
スアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法およびシリカ系膜

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、低比誘電率、高弾性率の塗膜が得られ、かつワニス  
を長期保存しても異物の発生の少ない膜形成用組成物を  
得る。

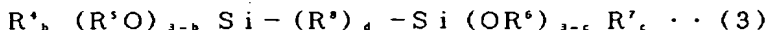
【整理番号】 9360

【解決手段】 (A) アルコキシシランを金属キレー  
ト化合物および酸触媒もしくはいずれか一方と水の存在  
下で加水分解、縮合して得られる加水分解縮合物、

(B) アルコキシシランをアルカリ触媒と水の存在下で  
加水分解、縮合して得られる加水分解縮合物、(C) 有  
機溶剤ならびに (D) 水を含有することを特徴とする膜  
形成用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物および酸触媒もしくはいずれか一方と水の存在下で加水分解、縮合して得られる加水分解縮合物、(B) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物からなる群から

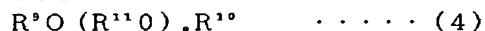


〔式中、 $R^a \sim R^f$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b \sim c$ は同一または異なり、0～2の整数、 $R^g$ は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 $n$ は1～6の整数である)、 $d$ は0または1を示す。〕

【請求項2】 (C) 成分100重量部に対して(D)成分が2～15重量部含有されることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (A) 成分に対する(B)成分の使用割合が、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して(B)成分5～95重量部(完全加水分解縮合物換算)であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 (C) 成分が下記一般式(4)で表される有機溶剤であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。



( $R^g$ および $R^{h1}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基または $CH_3CO-$ から選ばれる1価の有機基を示し、 $R^{h2}$ はアルキレン基を示し、 $e$ は1～2の整数を表す。)

【請求項5】 請求項1記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項6】 請求項5記載の膜の形成方法によって得られるシリカ系膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、低比誘電率、高弾性率の塗膜が得られ、かつワニスを長期保存しても異物の発生の少ない膜形成用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ( $SiO_2$ )膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子など

\*ら選ばれた少なくとも1種の化合物をアルカリ触媒と水の存在下で加水分解、縮合して得られる加水分解縮合物、(C)有機溶剤ならびに(D)水を含有することを特徴とする膜形成用組成物。



(式中、 $R$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 $R^1$ は1価の有機基、 $a$ は1～2の整数を示す。)



(式中、 $R^1$ は1価の有機基を示す。)

の高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率の層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、低比誘電率や高弾性率の塗膜が得られ難く、材料の保存時に異物が発生するなど、工業的生産には不向きであった。

## 【0004】

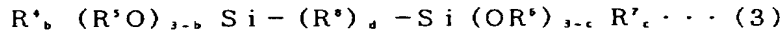
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、低比誘電率、高弾性率の塗膜が得られ、かつワニスを長期保存しても異物の発生の少ない膜形成用組成物および該組成物から得られるシリカ系膜を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物および酸触媒もしくはいずれか一方と水の存在下で加水分解、縮合して得られる加水分解縮合物、(B)下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物をアルカリ触媒と水の存在下で加水分解、縮合して得られる加水分解縮合物(C)有機溶剤ならびに(D)水を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R'は1価の有機基、aは1～2の整数を示す。)\*



〔式中、R'～R'は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、b～cは同一または異なり、0～2の整数、R'は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、nは1～6の整数である)、dは0または1を示す。〕

次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

【0006】

〔発明の実施の形態〕本発明において、(A)成分および(B)成分の加水分解縮合物とは、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方である。ここで、

(A)成分および(B)成分における加水分解物とは、上記(A)成分および(B)成分の加水分解縮合物を構成する化合物(1)～(3)に含まれるR<sup>2</sup>-O-基、R<sup>3</sup>-O-基、R<sup>4</sup>-O-基およびR<sup>5</sup>-O-基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、

(A)成分および(B)成分における縮合物は、(A)成分および(B)成分を構成する化合物(1)～(3)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したものの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

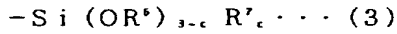
【0007】(A)成分および(B)成分

【0008】化合物(1)：上記一般式(1)において、RおよびR'の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリンジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0009】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-iso-プロポキシシラン、フルオロト

\*Si(OR')<sub>a</sub>, ... (2)

(式中、R'は1価の有機基を示す。)



リ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-iso-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、

ec-プトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-プトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-iso-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-プトキシシラン、フェニルトリ-sec-プトキシシラン、フェニルトリ-tert-プトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；

【0010】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-n-プトキシシラン、ジメチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジメチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-n-プトキシシラン、ジエチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジエチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-フェノキシシラン、ジ-iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プロピルジエトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-フェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-sec-

ブチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-プトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-プトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0011】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】化合物(2)；上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-プトキシシラン、テトラ-sec-プトキシシラン、テトラ-tert-プトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

【0013】化合物(3)；上記一般式(3)において、R<sup>2</sup>～R<sup>7</sup>で表される1価の有機基としては、先の一般式(2)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(3)のうち、R<sup>8</sup>が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1,

1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0014】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テト

ラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0015】また、一般式(3)において、dが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、

ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げるができる。

【0017】さらに、一般式(3)において、 $R^*$  が $(CH_2)_n$ 、 $n$ で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス

(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げるができる。

【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げるができる。本発明において、(A)成分お

よび(B)成分を構成する化合物(1)~(3)としては、上記化合物(1)、(2)および(3)の1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0019】なお、上記(A)成分および(B)成分を構成する化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、化合物(1)~(3)1モル当たり0.5モルを超え150モル以下の水を用いることが好ましく、0.5モルを超え130モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.5モル以下であると塗膜の耐クラック性が劣る場合があり、150モルを超えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。

【0020】本発明の(A)および(B)成分の加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、触媒を用いることが特徴である。(A)成分の加水分解縮合物の製造の際には、金属キレート化合物および/または酸触媒、(B)成分の加水分解縮合物の製造の際には、アルカリ触媒を使用する。

【0021】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、

ト)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタンなどのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、

10

20

30

40

50

プトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-プロトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-sec-プロトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-t-プロトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-プロトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-sec-プロトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-t-プロトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、好ましくはチタンおよび／またはアルミのキレート化合物。特に好ましくはチタンのキレート化合物を挙げることができる。これらの金属キレート化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0022】酸触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などの無機酸；酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサ酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などの有機酸を挙げることができ、有機酸をより好ましい例として挙げることができる。これら化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0023】アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ヒリジ

ン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ペンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリメチルイミジン、1-アミノ-3-メチルブタン、ジメチルグリシンなどを挙げることができ、より好ましくは有機アミンであり、アンモニア、アルキルアミンおよびテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドがシリカ系膜の基板への密着性の点から特に好ましい。これらのアルカリ触媒は1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0024】上記触媒の使用量は、化合物（1）～（3）中のR<sup>1</sup> O-基、R<sup>2</sup> O-基、R<sup>3</sup> O-基およびR<sup>4</sup> O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～10モル、好ましくは0.00005～5モルである。触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0025】本発明において（A）成分および（B）成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物（2）は、化合物（1）～（3）の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物（1）および／または（3）は、化合物（1）～（3）の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物（2）が、化合物（1）～（3）の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物（1）～（3）中のR<sup>1</sup> O-基、R<sup>2</sup> O-基、R<sup>3</sup> O-基およびR<sup>4</sup> O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、（A）成分および（B）成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物（1）および化合物（2）の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0026】（A）成分に対する（B）成分の使用割合は、（A）成分100重量部（完全加水分解縮合物換算）に対して（B）成分5～95重量部（完全加水分解



ジブロレングリコールモノブロビルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0029】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエ

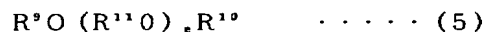
30

40

50

ーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1 10種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホリン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル-Δ<sup>3</sup>-ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N, N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノンなどを挙げるができる。

【0032】これらの有機溶剤の中で、特に下記一般式(5)で表される有機溶剤が特に好ましい。



(R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH<sub>2</sub>CO-から選ばれる1価の有機基を示し、R<sup>11</sup>はアルキレン基を示し、eは1~2の整数を表す。)

以上の(C)有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B)成分を構成する化合物(1)~(3)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0033】具体的には、化合物(1)~(3)を溶解させた溶媒中に水または溶媒で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~90℃である。

#### 【0034】(D)成分

本発明の膜形成用組成物は(D)水を含有することが特徴である。一定量の水を含有させることによって、長期保存しても異物の発生の少ない膜形成用組成物を得ることが出来る。(C)成分に対する(D)成分の使用割合は、(C)成分100重量部に対して(D)成分2~15重量部、より好ましくは2.5~12重量部である。

(D)成分の含有量が2重量部未満であると膜形成用組成物の長期保存時の異物発生抑制効果が少なく、15重量部を越えると塗膜の塗布均一性が劣る場合がある。

#### 【0035】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにβ-ジケトン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。

【0036】β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどを挙げる事ができ、より好ましくはアセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオンである。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0037】コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、 dendrogram、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げる事ができる。

【0038】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エ

ステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

—(X)<sub>j</sub>—(Y)<sub>k</sub>—

—(X)<sub>j</sub>—(Y)<sub>k</sub>—(X)<sub>l</sub>—

(式中、Xは—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—で表される基を、Yは—CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O—で表される基を示し、jは1～90、kは10～99、lは0～90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0039】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

【0040】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、

パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることが出来る。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001～10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0041】シランカップリング剤としては、例えば3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルア

セテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0042】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチルパーオキサイド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニクパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサノール、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ

(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサノール、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノール、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0043】トリアゼン化合物としては、例えば、1,2-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1,3-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1,4-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2,2-ビス[4-(3,3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3,3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1,3,5-トリス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス[4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス[3-メチル-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス[3-フェニル-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス[3-プロペニル-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)

ル) - 9, 9-ビス [3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0044】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記(B)有機溶剤による希釈によって行われる。本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0045】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~2.5μm程度、2回塗りで厚さ0.1~5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、3.0~1.2、好ましくは3.0~1.8、さらに好ましくは3.0~2.0である。

【0046】このようにして得られる層間絶縁膜は、低比誘電率を示し、かつ段差に対する埋め込み性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜、エレクトロルミネッセンス表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を

概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0048】重量平均分子量(Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

20 【0049】塗膜の比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で1分間、窒素雰囲気200℃で1分間基板を乾燥し、さらに380℃の真空雰囲気ホットプレートで28分間基板を焼成した。得られた基板に蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

30 【0050】塗膜の弾性率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で1分間、窒素雰囲気200℃で1分間基板を乾燥し、さらに380℃の真空雰囲気ホットプレートで28分間基板を焼成した。得られた塗膜の弾性率は、ナノインデントXP(ナノインストルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0051】ワニス中の異物測定

40 膜形成用ワニスを0.1μm孔径のテフロン(登録商標)製カートリッジフィルターも用いて濾過した。この溶液1cc中に存在する0.2μm以上の異物数をRION(株)製パーティクルカウンター、KL-20Aを用いて測定し、以下の基準で判断した。

：(ワニスを35℃×2ヶ月保存した後の異物数) / (初期の異物数) ≤ 2

×：(ワニスを35℃×2ヶ月保存した後の異物数) / (初期の異物数) > 2

【0052】合成例1

50 石英製セパラブルフラスコ中で、蒸留メチルトリメトキ

シシラン77.04gと蒸留テトラメトキシシシラン24.05gと蒸留テトラキス(アセチルアセトナート)チタン0.48gを、蒸留プロピレングリコールモノエチルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、イオン交換水84gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、蒸留アセチルアセトン25gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を149gエバポレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、8,900であった。

#### 【0053】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、蒸留メチルトリメトキシシシラン205.50gと蒸留テトラメトキシシシラン85.51gを、蒸留プロピレングリコールモノメチルエーテル426gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度60℃に安定させた。次に、無水マレイン酸0.013gを溶解させたイオン交換水182gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールを含む溶液を360gエバポレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,000であった。

#### 【0054】合成例3

石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール470.9g、イオン交換水226.5gと2.5%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシシラン44.9gとテトラエトキシシシラン68.6gの混合物を2時間かけて添加した。溶液を58℃に保ったまま、6時間反応を行った。この溶液に20%マレイン酸水溶液80gを添加し、十分攪拌した後、室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル400gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶\*

液を10% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、990,000であった。

#### 【0055】合成例4

石英製セパラブルフラスコに蒸留エタノール570g、イオン交換水160gと10%メチルアミン水溶液50gを入れ、57℃で攪拌を行った。この混合液にメチルトリエトキシシシラン15.6gとテトラエトキシシシラン20.9gの混合物を一定速度で1時間かけて添加した。この溶液を57℃で更に3時間反応させた。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル300gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮した。この溶液10%マレイン酸のプロピレングリコール溶液を添加し、溶液のpHを4とすることで反応液④を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,050,000であった。

#### 【0056】実施例1

合成例1で得られた反応液①45gと合成例3で得られた反応液③40gとイオン交換水2.9gを添加し十分攪拌した。この溶液を0.1μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。塗膜の比誘電率は2.64と低い比誘電率が得られ、塗膜の弾性率は8.9GPaと機械的強度に優れていた。また、ワニスを保存した後の異物の増加は1.3倍であり保存安定性に優れていた。

#### 【0057】実施例2～5

実施例1において、反応液①と反応液③の代わりに表1に示す反応液を使用した以外は実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

#### 【0058】

#### 【表1】

実施例	(A)成分	(B)成分	イオン交換水(g)	塗膜比誘電率	塗膜弾性率(GPa)	ワニス中の異物測定
1	反応液① 45g	反応液③ 40g	2.9	2.64	8.9	○
2	反応液① 50g	反応液③ 7g	2.0	2.92	10.4	○
3	反応液② 20g	反応液③ 60g	1.5	2.42	6.9	○
4	反応液② 20g	反応液④ 60g	6.9	2.46	6.3	○
5	反応液① 45g	反応液④ 40g	2.9	2.70	8.5	○

#### 【0059】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率

は2.89と低い値であったが、塗膜の弾性率は3.7GPaと実施例1に比べて劣る値であった。また、ワニスを保存した後の異物の増加は5.1倍と保存安定性に劣

るものであった。

【0060】比較例2

合成例1で得られた反応液④45gと合成例3で得られた反応液④40gのみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率は2.67と低い値であり、塗膜の弾性率も8.2GPaと高い値であったが、ワニスを保存した後の異物の増加は6.3倍と保存安定性に劣るものであった。

【0061】比較例3

合成例4で得られた反応液④のみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率は2.23と低い値であり、ワニスを保存した後の異物\*

\*の増加は1.9倍であったが、塗膜の弾性率は4.0GPaと実施例1に比べて劣る値であった。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、(A)金属キレート化合物および/または酸触媒と水の存在下で合成したアルコキシシラン加水分解重合体、(B)アルカリ触媒と水の存在下で合成したアルコキシシラン加水分解重合体、(C)有機溶剤、(D)水を含有する膜形成用組成物を使用することで、低比誘電率、高弾性率を示す塗膜が得られ、かつワニスを長期保存しても異物の発生が少ない膜形成用組成物(層間絶縁膜用材料)を提供することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 D 183/14		C 0 9 D 183/14	
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
21/316		21/316	G
(72)発明者 塩田 淳	東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内	Fターム(参考) 4D075 BB26Z CA03 CA23 DA06	
(72)発明者 西川 通則	東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内		DB14 DC19 DC22 EA06 EA07
(72)発明者 山田 欣司	東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内		EB16 EB33 EB43 EB47 EB56
			EC01 EC07 EC08 EC30 EC54
			4J002 CP031 CP032 CP081 QQ05
			HA07
			4J038 DL021 DL022 DL031 DL032
			DL051 DL052 DL071 DL072
			DL081 DL082 DL111 HA156
			JA17 JA26 JA33 JA34 JA53
			JB13 KA06 NA17 NA21 NA26
			PA18 PA19 PB07
			5F058 AC03 BC02 BF46 BH01 BJ02